

Bibliographic Information

Laminated composite radiation shield material. (Mitsui Polychemicals Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1984), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 59126296 A2 19840720 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 83-639 19830106. CAN 102:35023 AN 1985:35023 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 59126296	A2	19840720	JP 1983-639	19830106
JP 03040359	B4	19910618		

Priority Application

JP 1983-639 19830106

Abstract

A laminated composite radiation shield is obtained by laminating a Pb-contg. soft olefin copolymer (e.g. ethylene-vinyl ester, ethylene- α,β -unsatd. carboxylic acid ester, ethylene-vinyl ester- α,β -unsatd. carboxylic acid) resin film or sheet with a plasticized vinyl chloride resin (e.g. ethylene-vinyl acetate-CO terpolymer plasticized vinyl chloride resin).

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-126296

⑬ Int. Cl.³
G 21 F 1/12
B 32 B 27/18
// B 32 B 27/30

識別記号
101

庁内整理番号
6656-2G
6921-4F
6921-4F

⑭ 公開 昭和59年(1984)7月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 積層複合物

市原市有秋台西 2 の 5 C-13-
403

⑯ 特願 昭58-639
⑯ 出願 昭58(1983)1月6日
⑯ 発明者 増田定雄
千葉市登戸町3の96
⑯ 発明者 鈴木直純

⑯ 出願人 三井ポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号
⑯ 代理人 弁理士 吉田俊夫

明細書

1 発明の名称

積層複合物

2 特許請求の範囲

1. 粉末状の金属性鉛または鉛化合物を含有する軟質オレフィン系共重合樹脂から成形された含鉛樹脂フィルム乃至シートの片面または両面に、可塑化塩化ビニル系樹脂の薄膜を積層してなる放射線遮蔽用の積層複合物。

2. 粉末状の金属性鉛または鉛化合物を約50重量%以上含有する軟質オレフィン系共重合樹脂のフィルム乃至シートが用いられた特許請求の範囲第1項記載の積層複合物。

3. 軟質オレフィン系共重合樹脂がエチレン-ビニルエステル共重合樹脂である特許請求の範囲第1項記載の積層複合物。

4. 軟質オレフィン系共重合樹脂がエチレン- α, β -不飽和カルボン酸エステル共重合樹脂である特許請求の範囲第1項記載の積層複合物。

5. 軟質オレフィン系共重合樹脂がエチレン-

ビニルエステル- α, β -不飽和カルボン酸3元共重合樹脂である特許請求の範囲第1項記載の積層複合物。

6. 可塑化塩化ビニル系樹脂がエチレン-酢酸ビニル-酸化炭素3元共重合樹脂によって可塑化された塩化ビニル系樹脂である特許請求の範囲第1項記載の積層複合物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、積層複合物に関する。更に詳しくは、放射線遮蔽用の積層複合物に関する。

X線などの放射線を取扱う医療事業、アイソトープ利用事業、原子力開発事業、各種研究教育施設などの多くの分野において、人体への放射線被曝防御、二次放射線放出抑止、照射域限定などの目的で、含鉛ビニル系樹脂フィルム乃至シートが用いられている。

しかしながら、このフィルム乃至シートは、接着耐久性、柔軟性、重さ、長期耐久性、廃棄処分などの点において難点が多く、十分に満足される性質を有してはいない。それらの難点の多くは、

ので（後記比較例1）、この含鉛樹脂材料をそのまま放射線遮蔽材料として使用することはできない。

本発明者らは、前記含鉛ビニル系樹脂フィルム乃至シートにみられる上記のような欠点を示さずしかも放射線遮蔽材料として有効に使用し得るものを探して種々検討の結果、上記軟質オレフイン系共重合樹脂を用いた含鉛樹脂フィルム乃至シートに、可塑化塩化ビニル系樹脂の薄膜を積層せしめたものが、かかる課題の解決にとつてきわめて有効であることを見出した。

従つて、本発明は放射線遮蔽用の積層複合物に係り、この積層複合物は、粉末状の金属鉛または鉛化合物を含有する軟質オレフイン系共重合樹脂から成形された含鉛樹脂材料は、遮音材などとして用いられるとされているが（例えば、実公昭53-50253号公報、特公昭54-17343号公報、特公昭54-14481号公報など）、これはその鉛含有量からみて放射線遮蔽性をも示すことが考えられるものの、抗張力、表面耐擦傷性、柔軟性などの点で劣つている

放射線吸収材料としての粉末状の金属鉛または鉛化合物には、電気鉛またはその他の方法により精製された金属鉛の微粉末、もしくは一酸化鉛、

二酸化鉛、四三酸化鉛、ホウ酸鉛、炭酸鉛、水酸化鉛などの粉末、更には市販のリサージ、鉛白などの粉末などが用いられ、好ましくは金属鉛とリサイクルとの混合物が用いられる。これらの粉末粒度は、約200μm以下、好ましくは約100μm以下の微粉末状であることが望ましい。これ以上の粒度のものを用いると、含鉛樹脂フィルム乃至シートの外観が悪くなり、あるいは放射線遮蔽の不均一性などを生ずるようになる。

軟質オレフイン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂のようなエチレン-ビニルエステル共重合樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合樹脂のようなエチレン- α,β -不飽和カルボン酸エステル共重合樹脂、あるいはエチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸3元共重合樹脂のようなエチレン-ビニルエステル- α,β -不飽和カルボン酸3元共重合樹脂などが用いられる。本発明目的の達成に好適な共重合樹脂は、エチレンが約50～85重量%、好ましくは約50～60重量%で、エチレン以外の共単量体が約50～15重量%、好

ましくは約50～40重量%の共重合組成を有している。エチレン以外の共単量体成分の割合がこれより少ないと、含鉛樹脂フィルム乃至シートが柔軟性に劣るようになり、一方これ以上の割合で存在すると、含鉛樹脂フィルム乃至シートの機械的強度が劣り、あるいは金属鉛または鉛化合物を高充填できず、そのため放射線遮蔽能力が損われることになり、これを強いて高充填させると、今度はフィルム乃至シートの成形加工性が劣るようになる。そして、前記好ましい範囲は、金属鉛または鉛化合物の高充填性および含鉛樹脂フィルム乃至シートの柔軟性を良好に確保させる。

これらの軟質オレフイン系共重合樹脂は、高圧下での塊状重合、常圧乃至中圧下での溶液重合、けん潤重合など任意の重合法によって製造することができる。その分子量は、製造時に調整し得る以外に、重合体の部分架橋など種々の方法で変化させることができるが、一般にはメルトイインデックス（JIS K-6760による；9/10分）が約100以下、好ましくは約0.1～40のものが用いられる。

含鉛樹脂フィルム乃至シートの成形は、粉末状の金属鉛または鉛化合物が約50重量%以上、好ましくは約70～90重量%と軟質オレフイン系共重合樹脂が約50重量%以下、好ましくは約30～10重量%とを用い、これらに必要に応じて離剤、プロッキング防止剤、その他の配合剤を適宜配合し、カレンダーロール方式、T型ダイ押出成形方式、その他任意の方法によつて行われる。成形されたフィルム乃至シートは、一般に約0.2～10mm、好ましくは約0.4～5mmの厚さで用いられる。

一方、かかる含鉛樹脂フィルム乃至シートに積層される可塑化塩化ビニル系樹脂の薄膜は、塩化ビニルの単独重合体または塩化ビニルと約25重量%以下との他のエチレン性不飽和单體体、例えば酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイン酸ジエチルなどとの共重合体の可塑化物から形成される。共重合体が用いられる場合、他のエチレン性不飽和单體体の割合がこれ以上に多くなると、薄膜層の機械的強度、表面耐擦傷性などが低下するよう

的低下などの好ましくない現象が認められるようになるからである。

可塑化塩化ビニル系樹脂は、必要に応じて安定剤、劣化防止剤、加工助剤などの各種添加剤を適宜配合した後、含鉛樹脂フィルム乃至シート上に薄膜状に積層される。積層は、予め可塑化塩化ビニル系樹脂をフィルム状に成形し、これを含鉛樹脂フィルム乃至シートに重ね合せ、加熱圧着させる方法、含鉛樹脂フィルム乃至シート上に可塑化塩化ビニル樹脂を熱溶融して押出コーティングする方法、接着剤を用いる方法など任意の方法で行なうことができる。積層される可塑化塩化ビニル系樹脂の薄膜は、一般に約0.01～1mm、好ましくは約0.03～0.1mmの厚さで形成されるが、この薄膜層は含鉛樹脂フィルム乃至シートに全面的あるいは部分的に接合せしめることができる。

このようにして構成される本発明の積層複合物は、芯材としての含鉛樹脂フィルム乃至シートが軟質オレフイン系樹脂を用いているため、低比重性で、金属鉛または鉛化合物の高含有量充填性

になる。

可塑剤としては、高分子可塑剤であるエチレン-酢酸ビニル-一酸化炭素3元共重合樹脂が好ましく、そのエチレン含有量は約40～80重量%、好ましくは約60～70重量%、酢酸ビニル含有量は約15～60重量%、好ましくは約20～35重量%、また一酸化炭素含有量は約5～30重量%、好ましくは約5～15重量%のものが用いられる。そして、この3元共重合樹脂可塑剤は、塩化ビニル系樹脂100重量部当り約50重量部以上、好ましくは約50～100重量部の割合で一般に用いられる。

かかる高分子可塑剤は、単独でも好適に用いられるが、液状の可塑剤、例えばジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート、トリオクチルトリメリテートなどと併用することもできる。併用される液状可塑剤は、高分子可塑剤の使用量を超えない量で用いられる。これ以上の量で用いられるると、含鉛樹脂フィルム乃至シートと可塑化塩化ビニル系樹脂薄膜との層界面における接着力の極時

に弱み、フィルム乃至シートへの加工性も良好で、そのフィルム乃至シートは可塑剤を含有しないので柔軟性、接着性などが耐久安定性を有しており、一方そこに積層された可塑化塩化ビニル系樹脂の薄膜は、表面耐擦傷性、適度の柔軟性、耐久性などを有するので、これらの好ましい諸性質が複合されて、容器、袋、衣服などの形状で実用的に価値ある放射線遮蔽材を形成する。

次に、実施例について、本発明の効果を説明する。

実施例1、比較例1

エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（酢酸ビニル含有量45重量%、メルトインデンツクス0.5）20部（重量、以下同じ）および金属鉛粉30重量%を含有する平均粒径10μm以下のリサイクル粉末80部を、同方向回転2軸スクリュー付の30mm径押出機に供給し、シリンダー温度130～140℃、押出量約11kg/hrの速度で押出混練し、ストランドカット法でペレット化した。次いで、このペレットを30mm径押出機（单軸メタリングスクリュー

付)を備えたT型ダイシート成形機に供給し、ダイ温度130～160℃の条件下で押出成形し、厚さ0.5mmの含鉛樹脂シートを成形した。

これとは別に、市販塩化ビニル樹脂(重合度1000)100部、高分子可塑剤としてのエチレン-酢酸ビニル-酢酸炭素共重合樹脂(酢酸ビニル含有量28重量%、一酸化炭素9重量%、メルトイントンデックス3.5)100部、錫マレート4部、酸化マグネシウム1部およびポリエチレンワックス1部を予備混合した後、小型バンパリミキサ-に仕込み、ロータ-回転数60rpmで約4分間加圧混練し、次にその混練物を逆L型小型カレンダ-ロ-ルに仕込み、厚さ約0.1mmの可塑化塩化ビニル樹脂シートを成形した。

前記含鉛樹脂シートを100～120℃に予熱し、その両面にこの可塑化塩化ビニル樹脂シートを重ね合せつつ、圧着ロ-ルを通して全面に熱融着を生ぜしめ、積層複合物を形成させた。

この積層複合物および上記含鉛樹脂シート(比較例1)について、諸物性および諸特性を測定す

表面温度110～120℃の条件下で10分間混練し、次いで160℃のプレス成形機で、厚さ約0.5mmの含鉛樹脂シートを成形した。そして、この含鉛樹脂シートを用い、実施例1と同様にして、可塑化塩化ビニル樹脂シートとの積層複合物を形成させた。

(鉛分) 実施例2: 実施例1で用いられたもの

実施例3: 平均粒径10μm以下のリサージ粉末

実施例4: 平均粒径10～100μmの球状鉛粉

実施例5: 市販鉛白2PbO₃·Pb(OH)₂

実施例6

実施例5において、別のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(酢酸ビニル含有量19重量%、メルトイントンデックス3.5)および市販鉛白がそれぞれ50重量部充用いられた。

比較例2

実施例1～2において、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂が60部、また鉛粉含有リサージが40部それぞれ用いられた。

上記実施例2～6および比較例2でそれぞれ形

特開昭59-126296(4)

ると、次の表1に示されるような結果が得られた。

表1

項目	実施例1	比較例1
抗張力(JIS Z-4801) (kg·f/cm)	96.1	62.0
伸び率(JIS Z-4801) (%)	345	820
表面耐擦傷性(虫ビンによる引かき)	傷つき難い	傷つき易い
シート柔軟性(しなやかな感触性)	良好	柔軟だが伸び易い
鉛当量(JIS Z-4801) (mmPb)	0.13	0.13
密度(ピクノメータ法) (g/cm ³)	3.0	3.5

上記結果からも明白な如く、本発明に係る積層複合物は、抗張力、表面耐擦傷性、柔軟性などにおいて、可塑化塩化ビニル樹脂シートを積層しないものと比較して、きわめてすぐれた性能を示し、またX線遮蔽性は同等の鉛当量を示すことから、何ら損われていないことが分る。

実施例2～5

エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(酢酸ビニル含有量45重量%、メルトイントンデックス2.7)25部および種々の異なる粒度、組成の鉛分75部を混合し、まず6インチ2本ロ-ルを用い、ロ-ル

成された積層複合物のシート性能を評価すると、次の表2に示される結果が得られた。

表2

例	柔軟性	鉛当量(mmPb)
実施例2	良好	0.107
" 3	"	0.098
" 4	"	0.092
" 5	"	0.109
" 6	やや腰がある	0.072
比較例2	"	0.057

この結果から、本発明に係る積層複合物の性能は、十分満足される程にすぐれているが、鉛含有量が50重量%より少なくなると、X線遮蔽性能を示す鉛当量が低くなり、適当とはいえなくなる。また、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂については、酢酸ビニル含有量19重量%が限界で、これより酢酸ビニル含有量の少ないものは、柔軟性および鉛当量のいずれの点からみても、実用性に欠けるようになる。

実施例7～9、比較例3

実施例7ではエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂

(酢酸ビニル含有量40重量%、メルトイントンデックス3.2)を、実施例8ではエチレン-アクリル酸エチル共重合樹脂(アクリル酸エチル含有量27重量%、メルトイントンデックス5.1)を、また実施例9ではエチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合樹脂(酢酸ビニル含有量25重量%、メタクリル酸含有量2重量%、メルトイントンデックス5)をそれぞれ15部を用い、実施例1で用いられた鉛粉含有リサイクル85部と共に、実施例1の如くにして、厚さ約0.5mmの含鉛樹脂シートに成形した。

これとは別に、市販塩化ビニル樹脂(重合度1000)100部、実施例1で用いられた高分子可塑剤70部、ジオクチルフタレート30部、市販液状バリウム-亜鉛安定剤2部、市販粉末状バリウム-亜鉛安定剤1部、エボキシ化大豆油4部およびホスフアイトキレータ-0.5部を用い、実施例1と同様にして、厚さ約0.1mmの可塑化塩化ビニル樹脂^{フィルム}を成形した。

これらの各樹脂シートを用い、実施例1と同様

にして積層複合物を形成させ、この積層複合物および市販含鉛塩化ビニル樹脂シートについて、実施例1と同様の諸物性および諸特性の測定を行なつた。得られた結果は、次の表3に示される。

表3

項目	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
抗張力 (kg/cm)	92	72	75	73
伸び率 (%)	375	392	310	164
表面耐擦傷性	傷つき難い	傷つき難い	傷つき難い	傷つき難い
シート柔軟性				
常温時感触	非常に良好	良好	良好	良好
0℃時感触	"	"	"	良くない
鉛当量 (mm Pb)	0.196	0.196	0.196	0.125

この結果から、鉛粉含有リサイクルを85重量%含有する高充填鉛樹脂シートであつても、機械的強度、柔軟性、X線遮蔽性などの点でいずれもすぐれていることが分り、また積層複合物の各樹脂シートは6ヶ月経過後においても剥離せず、更に積層複合物同士も130~140℃においてヒートシールバ-方式で熱接着し得るなど、接着性および

その経時的安定性の点でもすぐれている。

代理人

弁理士 吉田俊夫